

KRYSTALIZACJA FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH NA ODLEWACH Z ŻELIWA
W PROCESIE CYNKOWANIA ZANURZENIOWEGOCRYSTALLIZATION OF INTERMETALLIC PHASES ON CAST IRON
IN HOT-DIP GALVANIZING PROCESSD. KOPYCIŃSKI¹, E. GUZIK²

ABSTRACT: Research describes the mechanism of zinc coating formatting during the hot galvanizing process at the iron casting. The subject of investigation was ductile cast iron in aspect of quality and thickness of zinc coatings. It is shown that chemical composition of the basis has a fundamental influence on kinetics of growth and a structure of Fe-Zn layer.

STRESZCZENIE: Badania opisują mechanizm kształtowania powłoki cynkowej podczas procesu cynkowania zanurzeniowego na podłożu odlewów z żeliwa sferoidalnego. W pracy przedstawiono wzrost warstwy Fe-Zn odlewów z żeliwa sferoidalnego gat. EN-GJS-400-15 podczas procesu cynkowania. Wykazano, że skład chemiczny podłoża istotnie wpływa na kinetykę wzrostu i budowę warstwy Fe-Zn.

KEY WORDS: crystallization, intermetallic phases, ductile cast iron, zinc galvanizing

SŁOWA KLUCZOWE: krystalizacja, fazy międzymetaliczne, żeliwo sferoidalne, cynkowanie

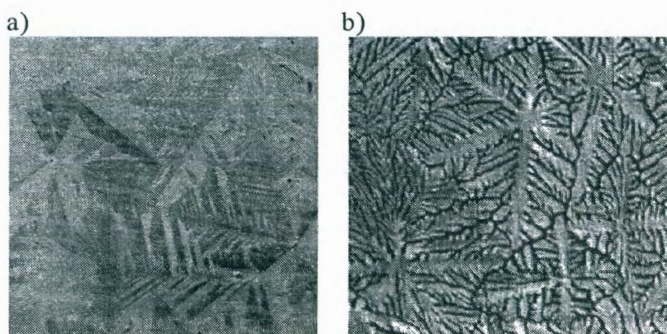
1 WPROWADZENIE

Z analizy przeprowadzonych badań własnych [1] wynika, że po zanurzeniu wyrobu w kąpieli ciekłego cynku, w pierwszej kolejności następuje na jego powierzchni *namrożenie* warstwy Zn i późniejsze jej roztopianie. Następnie w wyniku krystalizacji perytektyki sekwencyjnie wzrasta faza Γ_1 , δ i ζ - tworząc na powierzchni np. żelaza *armco* warstwę Fe-Zn, nazywaną niekiedy *stopową*. Zakończenie procesu kształtowania powłoki następuje podczas operacji wynurzania wyrobu z kąpieli ciekłego cynku. Wtedy to swobodnie krystalizujące kryształy Zn mogą przyjmować postać dendrytów [2,3] pokazanych na rys. 1 i nazywanych *kwiatem cynkowym*. W strukturze powłoki funkcje fazy dominującej pełni faza δ , obok krystalizującej fazy Γ_1 i fazy ζ . Wzrost fazy δ jako pierwszej jest uzasadniony, szczególnie z uwagi na dane termodynamiczne powstawania fazy Γ_1 , δ i ζ w układzie Fe-Zn [4], które zamieszczono w tabeli 1.

Tab. 1. Znormalizowana energia swobodna Gibbsa [4]

Faza	$\Delta G/RT$
$\Gamma_1 - \text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	0.1134
$\delta - \text{FeZn}_{10}$	0.2392
$\zeta - \text{FeZn}_{13}$	0.2132

¹ Dr hab inż. – Wydział Odlewnictwa AGH w Krakowie² Prof. dr hab. inż. – Wydział Odlewnictwa AGH w Krakowie

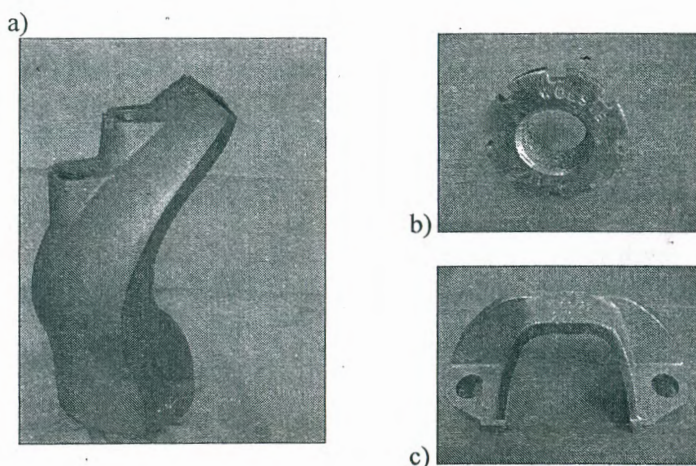


Rys. 1. Typowy wygląd „kwiata cynkowego” [1] - a)
utworzonego w wyniku krystalizacji dendrytów Zn [2,3] – b)

Równoległe kształtowanie fazy $\Gamma 1$ (wraz z fazą δ), tłumaczyć należy wpływem zastosowanego w technologii cynkowania zanurzeniowego – określonego rodzaju topnika oraz warunkami termodynamicznymi wymuszonymi technologią. Zatem podstawą do analizy mikrostruktury powłoki cynkowej ukształtowanej na podłożu Fe, stali oraz odlewu z żeliwa w procesie cynkowania zanurzeniowego jest niewątpliwie układ równowagi fázowej Fe-Zn.

2 METODYKA BADAŃ

Próbki do badań metalograficznych wycięto z elementów zaworu hydraulicznego (rys. 2) wykonanego z żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-400-15. Proces cynkowania armatury przemysłowej był przeprowadzony w kąpeli ciekłego cynku przez okres około 300s w temperaturze 580°C. Po zakończeniu procesu cynkowania zanurzeniowego odlewów z żeliwa, były one chłodzone w wodzie.



Rys. 2. Ocynkowane zanurzeniowo odlewy armatury przemysłowej

Dla porównania powłoki cynkowe wytwarzano również na specjalnie do tego celu skonstruowanym stanowisku badawczym. Proces chemicznego przygotowania (z wykorzystaniem preparatów stosowanych w przemyśle) powierzchni próbek przed cynkowaniem zanurzeniowym obejmował ogólnie znane zabiegi stosowane w zakładach cynkowniczych.

Kąpiel cynkową ($T_t=450^{\circ}\text{C}$ oraz $T_t=580^{\circ}\text{C}$) przygotowano z cynku elektrolitycznego typu Z2. Do badań mechanizmu kształtowania warstwy „stopowej” w powłoce cynkowej zastosowano Fe armco oraz żeliwo sferoidalne gatunku EN-GJS-400-15.

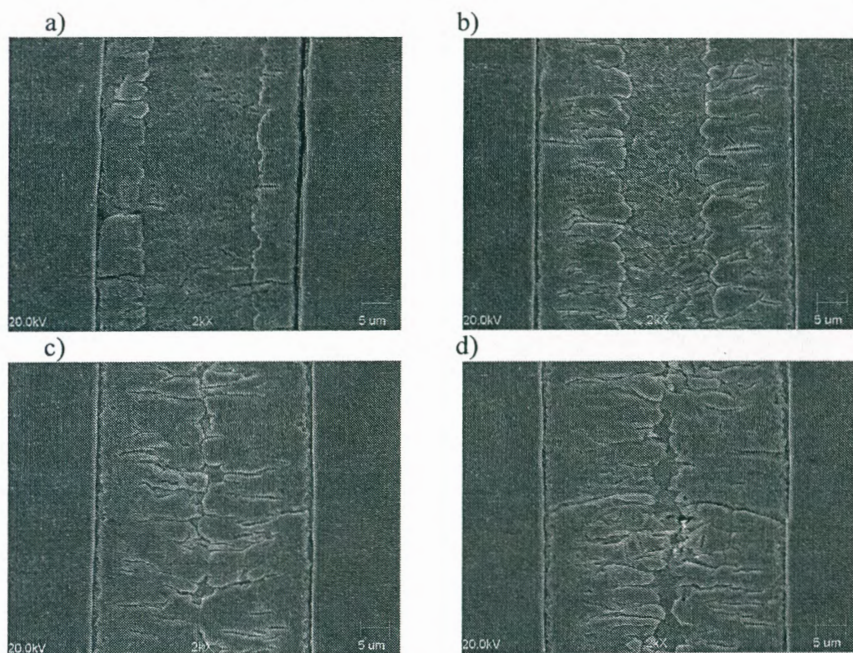
Badanie składu chemicznego warstwy „stopowej” powłoki cynkowej przeprowadzono za pomocą przystawki do mikroanalizy rentgenowskiej mikroskopu skaningowego firmy JEOL 500LV.

3 WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wzrost powłoki cynkowej odbywa się w wyniku krystalizacji perytektyki i trwa do pewnego czasu krytycznego t_E . Można przyjąć, że t_K jest czasem technologicznym procesu cynkowania zanurzeniowego. Powyżej czasu t_E następuje wzrost powłoki w wyniku przemiany w stanie stałym [1,5] jednej fazy w drugą, na przykład według reakcji:

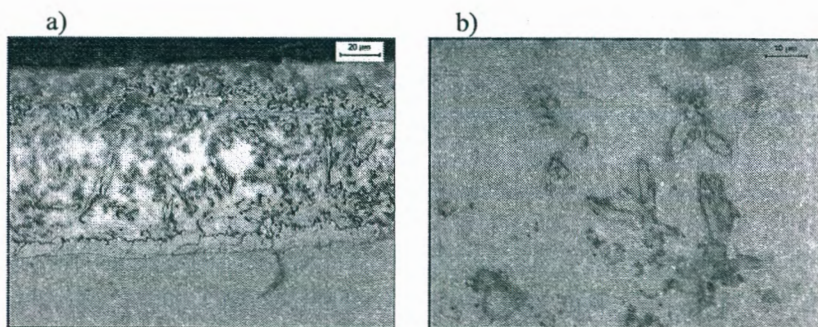


oraz mechanizmu „konsumpcji” jednej fazy przez inną, pokazanego na rys. 2.



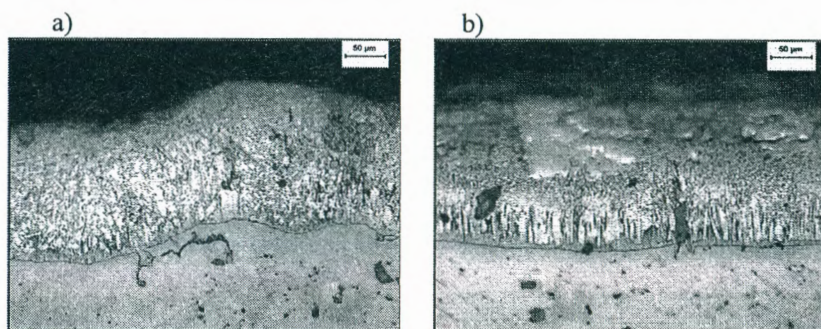
Rys. 2. Sekwencja kształtowania się podwarstw w złączu Fe-Zn-Fe w wyniku przemian w stanie stałym

Na odlewach z żeliwa sferoidalnego, otrzymanie powłoki cynkowej jest nieco utrudnione. Analiza mikrostruktury powłoki cynkowej wykazuje strukturę nieregularną wielowarstwową, utworzoną głównie przez fazę ζ oraz fazę δ . W tym przypadku nie potwierdzono istnienia fazy Γ_1 w powłoce. Na rys. 3 przedstawiono mikrostrukturę powłoki cynkowej ukształtowanej w 300-tnej sekundzie procesu cynkowania. Cechą charakterystyczną jest tu mała zwartość podwarstwy fazy δ , której miejscami nie obserwuje się. Na powierzchni obrabianej mechanicznie, gdzie jest dostęp do wydzieliń grafitu spotyka się jej szczątkowe wydzielenia lub całkowity brak fazy δ .



Rys. 3. Wzrost warstwy stopowej podczas procesu cynkowania trwającego 300 s w temperaturze 580°C - a) oraz wydzielenia twardego cynku - b)

Jak wynika z literatury perspektywnym rozwiązaniem przemysłowym w technologii cynkowania odlewów żeliwnych jest proces wysokotemperaturowy. Na rysunku 4 zilustrowano przykładową budowę powłoki cynkowej ukształtowaną w temperaturze 580°C (warunki laboratoryjne) w czasie 300 sekundowego trwania procesu cynkowania.

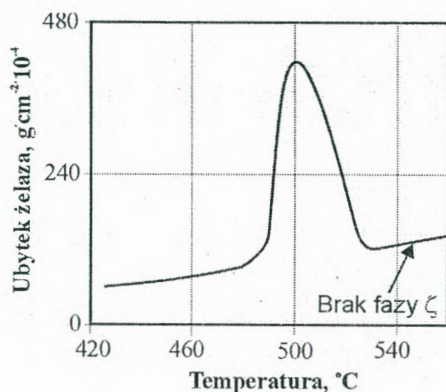


Rys. 4. Wzrost warstwy stopowej na powierzchni surowej żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-400-15 podczas procesu cynkowania w warunkach przemysłowych w temperaturze 450°C - a, b)

Jak można było przewidzieć podwarstwa fazy ζ nie została ukształtowana, z uwagi na temperaturę kąpeli cynkowej znajdującą się powyżej punktu perytektycznego fazy ζ . Natomiast w podwarstwie fazy η krystalizuje znaczna ilość kryształów fazy δ (rys.3b). Na rys. 5 przedstawiono związek pomiędzy ubytkiem żelaza w podłożu, a wartością temperatury kąpeli cynkowej.

Z rysunku 4 wynika, że podczas cynkowania wysokotemperaturowego proces rozpuszczania się cynku w podłożu jest intensywny, a w odniesieniu do odlewów żeliwnych dodatkowo jest przyspieszony występowaniem dużego stężenia węgla. Dlatego w wyniku powiększania się stężenia żelaza w kąpeli cynkowej następuje zarodkowanie na pozostałościach topnika i wzrost kryształów fazy δ . Wydzielenia fazy δ obserwowane na rysunku 3b, technolodzy nazywają twardym cynkiem, zaś straty cynku dla ocynkowni wydają się być większe.

Z analizy zdjęć mikrostruktury powłok cynkowych powstałych na drodze procesu niski- i wysokotemperaturowego cynkowania zanurzeniowego t.j. w temperaturze 450°C i 580°C wynika, że mechanizm wzrostu powłoki cynkowej w drugim przypadku w warunkach przemysłowych jest nieco odmienny, niż w warunkach laboratoryjnych.

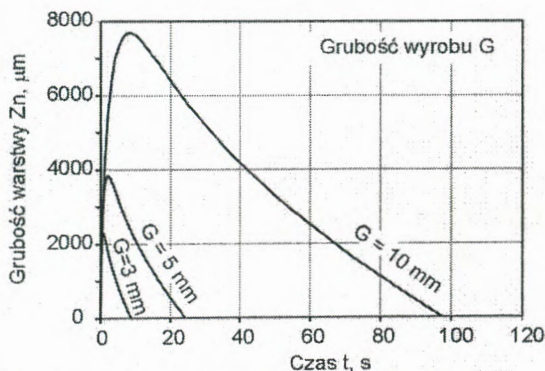


Rys. 5. Zależność ubytków żelaza od temperatury

Interesującym zagadnieniem jest określenie rzeczywistej budowy powłoki ochronnej armatury przemysłowej (rys. 2), otrzymanej w zakładzie przemysłowym w procesie cynkowania ogniowego w temperaturze 580 °C. Mikrostruktura powłoki cynkowej pokazana na rysunku 4 odpowiada warunkom kształtowania się powłoki na powierzchni próbek cynkowanych zanurzeniowo na stanowisku badawczym, w temperaturze 450 °C.

W warstwie stopowej powłoki cynkowej widoczne są od strony podłoża wydzielania mało zwartej warstwy fazy *delta* (δ) oraz znacznie grubszej warstwy fazy *dzeta* (ζ), które powstają w wyniku reakcji perytektycznej. Według układu równowagi fazowej stopów Fe-Zn, wzrost międzymetalicznej fazy *dzeta* (ζ) może odbywać się tylko poniżej temperatury 530°C zapewniając dostateczne przechłodzenie względem temperatury równowagowej, będące siłą pędą i warunkiem koniecznym do krystalizacji tej fazy.

Z uwagi na występowanie w powłoce ochronnej warstwy fazy *dzeta* (ζ), proces cynkowania odlewów armatury przemysłowej z żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-400-15 był realizowany w temperaturze dużo niższej niż 580 °C, a już na pewno niższej niż 530 °C. Sprzeczność ta spowodowana jest tym, że w przypadku cynkowania zanurzeniowego odlewów żeliwnych w warunkach przemysłowych, gdzie w kąpeli o temperaturze 580 °C są zanurzane duże ilości drobniejszych odlewów umieszczonych w odpowiednich koszach lub pojedyncze odlewy o znacznej masie i gabarytach, następuje przypowierzchniowe namrożenie cynku, a następnie jego roztopienie. Na rys. 6 pokazano wpływ grubości ścianki odlewu na kinetykę narastania i roztopiania cynku *namrożonego* podczas I etapu procesu cynkowania.



Rys. 7. Wpływ grubości ścianki odlewu na kinetykę narastania i roztopiania namrożonego cynku

Efektom namrożenia cynku musi być znaczny spadek temperatury kąpieli, zaburzenie równowagi cieplnej oraz zakłócenie mechanizmu wzrostu faz międzymetalicznych. W konsekwencji tworzą się duże ilości twardego cynku, złożonego z faz stopowych Fe-Zn. Kryształy twardego cynku częściowo biorą udział w kształtowaniu się powłoki cynkowej, natomiast pozostała ich część oddzielając się od powłoki przechodzi do kąpieli cynkowej i opada na dno wanny cynkowniczej wskutek większego od kąpieli ciężaru właściwego i wymusza regularne jej czyszczenie, będące przyczyną przestojów w całym procesie technologicznym.

4 PODSUMOWANIE

Powłoka ochronna odlewów armatury przemysłowej z żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-400-15 otrzymana w procesie przemysłowego cynkowania zanurzeniowego w temperaturze 580°C, odpowiada warunkom kształtowania się powłoki na powierzchni próbek cynkowanych ogniowo na stanowisku badawczym w temperaturze 450°C. Z uwagi na występowanie w tej powłoce grubej podwarstwy fazy. *dzeta* (ζ), rzeczywisty proces cynkowania przebiegał w temperaturze dużo niższej niż 580 °C, a już na pewno niższej niż 530°C.

Cynkowanie zanurzeniowe odlewów żeliwnych nie wymaga wysokiej temperatury kąpieli (580°C), ponieważ jak wykazano w pracy, powłoka ochronna ukształtowana w temp. 450°C tworzy zwartą i wystarczająco grubą warstwę antykorozyjną odlewu. Obniżenie temperatury kąpieli cynkowej istotnie zmniejszy nakłady zużywanej energii oraz wydłuży żywotność wanień cynkowniczych. Niższa temperatura kąpieli spowolni proces ich korozji podczas reakcji z cynkiem oraz ograniczy wydzielanie się twardego cynku.

5 LITERATURA

- [1] KOPYCINSKI D.: Krystalizacja faz międzymetalicznych i cynku na żelazie oraz na jego nisko- i wysokowęglowych stopach podczas procesu cynkowania. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Rozprawy Monograficzne, nr 149, Kraków 2006
- [2] PARISOT R., FOREST S., PINEAU A., GRILLON F., DEMONET X., MATAIGNE J.M.: Deformation and Damage Mechanisms of Zinc Coatings on Hot-Dip Galvanized Steel Sheets. Metallurgical and Materials Trans. 35A, 2004, 797
- [3] QUIROGA A., CLAESSENS S., GAY B., RAPPAZ M.: A novel experiment for the study of substrate-induced nucleation in metallic alloys. Metallurgical and Materials Transactions 35A, 2004, 3543
- [4] LEE B.J., HWANG N.M., LEE H.M.: Prediction of Interface Reaction Products between Cu and Various Solder Alloys by Thermodynamic Calculation. Acta Mater. 45, 1997, 1867
- [5] WOLCZYNSKI W., GUZIK E., KOPYCINSKI D., OKANE T.: Reactions at a solid/liquid interface during formation of the intermetallic multi-layer. Inżynieria Materiałowa 3-4, 2007, 745

**Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010
jako projekt badawczy nr N N507 2057 33.**